

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2001-322875

(P2001-322875A)

(43)公開日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 4 B 35/64
41/89

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 4 B 41/89
35/64

A
J

審査請求 有 請求項の数3 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-137812(P2000-137812)

(22)出願日 平成12年5月10日 (2000.5.10)

(71)出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72)発明者 井筒 靖久

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内

(72)発明者 星野 和友

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内

(72)発明者 内田 富大

福岡県大牟田市浅牟田町3-1 三井金属
鉱業株式会社TKR事業部技術開発部内

(74)代理人 100086726

弁理士 森 浩之

(54)【発明の名称】 電子部品焼成用治具

(57)【要約】

【課題】 基材表面にジルコニア層を被覆して成る従来の電子部品焼成用治具の基材とジルコニア表面層間の耐剥離性と応力に対する強度を向上させる。

【解決手段】 電子部品焼成用治具の基材とジルコニア表面層間に2種類以上の金属酸化物から成る部分溶融中間層を形成する。従来の電子部品焼成用治具と異なり、前記部分溶融中間層は、2種類以上の金属酸化物を使用ししかも一部を溶融しているため、液相となつた溶融酸化物がジルコニア表面層及び基材の両者との密着性を向上させてジルコニア表面層に良好な耐剥離性を付与し、かつ部分溶融中間層の焼結性が向上して応力に対する強度も改善される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材、該基材表面に被覆された2種類以上の金属酸化物から成る部分溶融中間層、及び該部分溶融中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具。

【請求項2】 部分溶融中間層を形成する金属酸化物が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム及びアルミナ・マグネシアスピネル複合酸化物から成る群から選択される2種類以上の金属酸化物である請求項1に記載の電子部品焼成用治具。

【請求項3】 部分溶融中間層を形成する金属酸化物が、平均粒径30～500μmの粗粒子と平均粒径0.1～10μmの微粒子とを含む請求項1又は2に記載の電子部品焼成用治具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、誘電体、積層コンデンサ、セラミックコンデンサ、圧電素子、サーミスター等の電子部品を焼成する際に用いる、セッター、棚板、匣鉢等の電子部品焼成用治具に関する。

【0002】

【従来の技術】電子部品焼成用治具は、耐熱性や機械的強度の他に、焼成するセラミック電子部品と反応しないことが要求される。誘電体等の電子部品ワークが焼成用治具と接触し反応すると、融着したり、ワークの組成変動によって特性低下が生ずる等の問題点がある。通常はこれらの電子部品焼成用治具の基材として、熱間強度が高く、熱スポーリング性の良好なアルミナ・ムライト系基材が頻繁に使用される。しかしこのアルミナ・ムライト系基材は電子部品ワークとの反応が起こり易く、この反応を防止するために、基材表面にジルコニアを被覆する方法が採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ジルコニアは基材との反応性は低いが、該基材との熱膨張係数の差が大きいため繰り返し熱サイクルが生ずる使用環境下では治具の被覆に亀裂が生じたり、剥離するといった問題がある。更にジルコニアは～1100°C近傍で单斜晶から正方晶への相変化が起こる。その結果繰り返し熱サイクルによる相変態に伴う熱膨張係数の変化により、ジルコニアの被覆層が脱離しやすいという問題点がある。なお未安定化ジルコニアを表面層として使用する場合には、相変態に伴う粉化が生ずるという問題点もある。

【0004】このような問題点を解決するために、ジルコニア表面層と基材の間にアルミナから成る中間層を存在させた電子部品焼成用治具が提案されている。しかしこの電子部品焼成用治具では、アルミナの焼結性が悪く、ジルコニア表面層と基材との中間層として十分な密着性を持たず、更に剥離が満足できるレベルで防止でき

ないという欠点がある。従って本発明は、従来のアルミナ単独の中間層に代えて、各種特性特に耐剥離性及び強度に優れた中間層を有する電子部品焼成用治具を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材、該基材表面に被覆された2種類以上の金属酸化物から成る部分溶融中間層、及び該部分溶融中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具である。

【0006】以下本発明を詳細に説明する。本発明の電子部品焼成用治具は、基材とジルコニア表面層間に、2種類以上の金属酸化物から成る部分溶融中間層（なお本明細書では焼成前の層を単に「中間層」と称し、焼成後の層を「部分溶融中間層」と称する）を有することを特徴とする。本発明に係る電子部品焼成用治具の基材の材質は、従来と同様で良く、例えばアルミナ系材料、アルミナムライト系材料、アルミナーマグネシア系スピネル材料、アルミナムライトーコージェライト系材料、又はこれらの組合せによる材料が使用される。

【0007】この基材上に形成される部分溶融中間層は2種類以上の金属酸化物の混合物を高温焼成することにより得られる。この部分溶融中間層を構成する金属酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナ、 Al_2O_3 ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア、 ZrO_2 ）、酸化イットリウム（イットリア、 Y_2O_3 ）、酸化カルシウム（カルシア、 CaO ）、酸化マグネシウム（ MgO 、マグネシア）、酸化ストロンチウム（ストロンチア、 SrO ）及びアルミナ・マグネシアスピネル複合酸化物（ $Al_2O_3 \cdot MgO$ 、以下「スピネル酸化物」という）があり、これらから2種類以上を選択する。具体的には、アルミナと他の金属酸化物を組み合わせることが望ましく、例えばアルミナースピネル酸化物—マグネシアやアルミナカルシア—イットリアの組合せにより優れた特性を有する部分溶融中間層が得られる。

【0008】金属酸化物の混合割合は特に限定されないが、1種類の金属酸化物の含有量が90重量%を越えると、2種類以上の金属酸化物の混合物を使用する効果が少なくなるため好ましくない。この部分溶融中間層を構成する金属酸化物の粒径は特に限定されずランダムな粒径の金属酸化物で部分溶融中間層又は中間層を構成しても良いが、粗粒子と微粒子を混合して、例えば平均粒径30～500μmの粗粒子と平均粒径0.1～10μmの微粒子を混合して存在させると、気孔率の大きい粗粒子金属酸化物により部分溶融中間層中に空隙が形成され、ジルコニア表面層と部分溶融中間層、及び部分溶融中間層と基材間の熱膨張率の差を吸収し緩和することができ、急熱及び急冷を繰り返す熱サイクル環境下で使用しても、比較的長期間剥離することなく使用できる。但し部分溶

融中間層全体に対する粗粒子の量は90重量%以下とする。90重量%を越えると部分溶融の効果が得られず、又膜が緻密化せずに強度面で不都合が生ずることがあるからである。

【0009】前記中間層は塗布-熱分解法、スプレー法及びディップコート法等により基材表面に形成できる。塗布-熱分解法は対応金属の硝酸塩等の金属塩水溶液を基材表面に塗布し熱分解により対応する金属酸化物に変換し基材表面に被覆する方法である。スプレー法は所定の粒径の金属酸化物粒子を溶媒に懸濁させてこの溶媒を基材表面に噴射しあかつ溶媒を飛散させて金属酸化物を基材表面に被覆する方法である。又ディップコート法は対応金属酸化物を溶解又は懸濁させた溶液に基材を浸して金属酸化物を含有する液層を基材表面に形成しあかつ乾燥して溶媒を除去して金属酸化物層を形成する方法である。塗布-熱分解法及びディップコート法は生成する金属酸化物粒子の粒径を調節しにくく、所望の粒径分布の金属酸化物、例えば前述の粗粒子と微粒子から成る金属酸化物の中間層を形成する場合には所定の粒径の金属酸化物粒子を直接噴霧するスプレー法によることが望ましい。

【0010】部分溶融中間層の厚さは特に限定されないが、金属酸化物の微粒子のみで形成する場合は10~200 μm が好ましく、各製造法における基材への金属や金属化合物の噴霧量又は金属や金属化合物の溶液の被覆量及び除去される溶媒量を考慮することにより、形成される中間層の厚さを任意に調節できる。このようにして形成した中間層は高温焼成することにより、部分溶融中間層に変換する。その焼成温度は実際に電子部品を焼成する温度より高い温度にして本発明の電子部品焼成用治具が使用時に劣化しないようにすることができる。通常の電子部品の焼成温度は1200~1400°Cであるので、中間層焼成温度は1300~1600°C程度とするのが好ましい。なお中間層の焼成はジルコニア表面層を形成した後に該ジルコニア表面層の焼成と同時にあっても良く、それにより焼成工程の回数を減らすことができる。

【0011】このように形成される部分溶融中間層（又は中間層）上にジルコニア表面層を形成する。その製法は前記中間層と同様に、塗布-熱分解法、スプレー法及びディップコート法等がある。このジルコニア層はランダムな粒径のジルコニアを焼成することにより形成しても良いが、前記中間層の場合と同様に粗粒子と微粒子を混合して、例えば平均粒径30~500 μm のジルコニア粗粒子と平均粒径0.1~10 μm のジルコニア微粒子を混合して存在させると、気孔率の大きいジルコニア粗粒子により表面層に空隙が形成され、部分溶融中間層による空隙形成能に加えてジルコニア表面層の空隙形成能によりジルコニア表面層と部分溶融中間層との熱膨張率の差をより完全に吸収し緩和することができる。なおジルコニア表面層の場合も粗粒子は全体に対して90重量%以下と

することが望ましい。

【0012】又ジルコニア表面層の材質として具体的には未安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア及び安定化ジルコニア等が使用できるが、該ジルコニア表面層は電子部品と直接接触するため、該電子部品に悪影響を与えるものであってはならず、従ってイットリア、カルシア及びマグネシア等により部分安定化又は安定化させたジルコニア又はそれらの混合物を使用することが望ましい。ジルコニアは室温では单斜晶系であり、温度上昇とともに、单斜晶系→(~1170°C)→正方晶系→(~2370°C)→立方晶系の相変態が起こるが、ジルコニアにイットリアやマグネシア等の部分溶融結合材（安定化剤）を固溶させることにより、高温相である正方晶や立方晶を室温下で「安定化」できる。

【0013】このように製造される本発明の電子部品焼成用治具は、中間層を2種類以上の金属酸化物で構成し、加熱焼成時にそのうちの一部を溶融させて成る部分溶融中間層を有し、部分溶融により形成された液相がジルコニア表面層及び基材の両者と反応し、これによって各層及び基材間の密着力が著しく改善され、換言するとジルコニア表面層が基材から剥離にしくくなる。なお液相量が多過ぎると、液相が固化する際に収縮して膜や基材が変形することがあるため、加熱焼成の条件を適切に設定することが望ましい。更に部分溶融中間層として2種類の金属酸化物を使用しているため、1種類の金属酸化物の焼結性が劣っていても、他の金属酸化物の焼結性により補完されて、全体としての焼結性が向上して部分溶融中間層としての強度が改善される。又金属酸化物を2種類使用することにより、その融点が金属酸化物単独（例えばアルミナの融点は約2000°C）の場合より低下し、好ましい焼成温度である1300~1600°Cでの焼成が容易になる。従って、従来の1種類のみの金属酸化物で形成した中間層を有する電子部品焼成用治具では実質的に達成できなかった、基材とジルコニア表面層間の熱膨張率の差異の減少による剥離防止、及び部分溶融中間層の強度向上が達成できる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の電子部品焼成用治具の製造に関する実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【0015】実施例1

基材として、シリカ成分が約10重量%までのアルミニアムライト基材を使用した。それぞれが微粒状のアルミニアム(70重量%)、カルシア(28重量%)及びマグネシア(3重量%)をボールミル中で均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記基材表面にスプレーコートし約100°Cで乾燥した。得られた中間層の厚さは約100 μm であった。次いでこの中間層の表面にイットリア(Y_2O_3)で安定化したジルコニア表面層をスプレーコートし

約100 °Cで乾燥した。ジルコニア表面層の厚さは約100 μm であった。この積層体を1400~1600°Cで2時間保持し、前記中間層を部分溶融中間層に変換し電子部品焼成用治具を作製した。

【0016】この電子部品焼成用治具のジルコニア表面層、部分溶融中間層及び基材との剥離を調べるために電気炉で500 °Cから1300°Cまで3時間掛けて急熱し、次いで1300°Cから500 °Cまで3時間掛けて急冷することを繰り返し、剥離までの熱サイクル数を調べた。その結果、150 サイクルを経ても剥離は生じなかった。その結果を表1に示した。

【0017】実施例2~14

部分溶融中間層のアルミナの40重量%を粗粒子状したこと以外は実施例1と同様にし(実施例2)、又部分溶融中間層のアルミナの80重量%を粗粒子状したこと及びジルコニア表面層の材質をイットリア安定化ジルコニアと未安定化ジルコニアの混合物としたこと以外は実施例1と同様にし(実施例3)、又アルミナ、カルシア及びマグネシアの重量%をそれぞれ、66重量%、30重量%及び4重量%としたこと以外は実施例1と同様にし(実施例4)、又アルミナ、カルシア及びマグネシアの重量%をそれぞれ、69重量%、13重量%及び18重量%としたこと以外は実施例1と同様にして(実施例5)電子部品焼成用治具を作製した。

【0018】更にマグネシアの代わりにスピネル酸化物($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 又は MgAl_2O_4)を使用し、アルミナ、スピネル酸化物及びカルシアをそれぞれ55重量%、15重量%及び30重量%としたこと以外は実施例1と同様にし(実施例6)、又アルミナ及びスピネル酸化物の粗粒子の割合をそれぞれ50%及び20%としたこと以外は実施例6と同様にし(実施例7)、又アルミナ、スピネル酸化物及びカルシアをそれぞれ24重量%、63重量%及び13重量%としつつジルコニア表面層の材質をイットリアで部分安定化したジルコニアとしたこと以外は実施例1と同様にし(実施例8)、又スピネル酸化物の粗粒子の割合

を50%としたこと及びジルコニア表面層の材質をイットリア安定化ジルコニアと未安定化ジルコニアの混合物としたこと以外は実施例8と同様にして(実施例9)電子部品焼成用治具を作製した。

【0019】スピネル酸化物の代わりにイットリアを使用し、アルミナ、カルシア及びマグネシアの重量%をそれぞれ、56重量%、23重量%及び21重量%としたこと及びジルコニア表面層の材質をイットリア安定化ジルコニアと未安定化ジルコニアの混合物としたこと以外は実施例1と同様にし(実施例10)、又部分溶融中間層のアルミナの60重量%を粗粒子状としたこと以外は実施例10と同様にし(実施例11)、又アルミナ、カルシア及びイットリアの重量%をそれぞれ、54重量%、5重量%及び41重量%としたこと以外は実施例1と同様にして(実施例12)、電子部品焼成用治具を作製した。部分溶融中間層として47重量%のアルミナ及び53重量%のストロンチアを使用したこと以外は実施例12と同様にし(実施例13)、部分溶融中間層として29重量%のアルミナ、19重量%のカルシア及び52重量%のストロンチアを使用したこと以外は実施例1と同様にして(実施例14)、電子部品焼成用治具を作製した。

【0020】実施例2~14で作製した部分溶融中間層を含む電子部品焼成用治具に対して実施例1と同様にして熱サイクルテストを行った。各実施例の電子部品焼成用治具で剥離が生ずるまでの熱サイクル数を調べた。それらの結果を表1に示した。表1から、部分溶融中間層がアルミナカルシアマグネシアから成る場合(実施例1~5)及びアルミナカルシアイットリアから成る場合(実施例10~12)は電子部品焼成用治具の耐剥離性が特に良好で、それら以外の他の組成の場合も100回以上の熱サイクルに耐えられることが分かった。又部分溶融中間層の構成酸化物の一部を粗粒子状とすると(実施例6及び7参照)耐剥離性が向上することも分かった。

【0021】

【表1】

実施例 No.	部分溶融中間層の組成(重量%)						ジルコニア表面層の材質	表面層/中間層 /基材間で剥離が観察されるまでの熱 サイクル数
	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	CaO	MgO	Y ₂ O ₃	SrO		
1	70(0)		2 8	2			Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂	150回以上
2	70(40)		2 8	2			Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂	150回以上
3	70(80)		2 8	2			Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂ +未安定化ZrO ₂	150回以上
4	66(0)		3 0	4			Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂	118回
5	69(0)		1 3	1 8			Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂	145回
6	55(0)	15(0)	3 0				Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂	107回
7	55(50)	15(20)	3 0				Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂	121回
8	24(0)	63(0)	1 3				Y ₂ O ₃ 部分安定化 ZrO ₂	125回
9	24(0)	63(50)	18?				Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂ +未安定化ZrO ₂	103回
10	56(0)		2 3	2 1			Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂ +未安定化ZrO ₂	150回以上
11	56(80)		2 3		2 1		Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂ +未安定化ZrO ₂	150回以上
12	54(0)		5		4 1		Y ₂ O ₃ 部分安定化 ZrO ₂	120回
13	47(0)					5 3	Y ₂ O ₃ 部分安定化 ZrO ₂	108回
14	29(0)		1 9			5 2	Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂	115回

Al₂O₃層及びMgAl₂O₄層中の括弧内の数字は粗粒の割合

【0022】比較例1～5

実施例の部分溶融中間層に相当する单一中間層をアルミニウム100%としたこと以外は実施例1と同様にし(比較例1)、又アルミニウムの70重量%を粗粒子状としたこと以外は比較例1と同様にし(比較例2)、又ジルコニア表面層の材質をイットリア安定化ジルコニアと未安定化ジルコニアの混合物としたこと以外は比較例2と同様にして(比較例3)電子部品焼成用治具を作製した。单一中間層をスピネル酸化物100%としたこと以外は比較例1と同様にし(比較例4)、又スピネル酸化物の50重量%を*

*粗粒子状としたこと以外は比較例4と同様にして(比較例5)電子部品焼成用治具を作製した。各比較例の中間層を有する電子部品焼成用治具で剥離が生ずるまでの熱サイクル数を調べた。それらの結果を表2に示した。表2から、中間層が单一の酸化物又はスピネル酸化物であると、50回未満の熱サイクル数にしか耐えられないことが分かった。

30 【0023】

【表2】

比較例 No.	中間層の組成 (重量%)		ジルコニア表面層の材質	表面層/中間層 /基材間で剥離が観察されるまでの熱 サイクル数
	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄		
1	100(0)		Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂	16回
2	100(70)		Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂	47回
3	100(70)		Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂ +未安定化ZrO ₂	24回
4		100(0)	Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂	5回
5		100(50)	Y ₂ O ₃ 安定化ZrO ₂	21回

【0024】

【発明の効果】本発明は、基材、該基材表面に被覆された2種類以上の金属酸化物から成る部分溶融中間層、及び該部分溶融中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具(請求項1)である。この電子部品焼成用治具では、従来のアルミニウム単独の中間層と異なり、2種類以上の金属酸化物

※を使用ししかも一部を溶融しているため、液相となった溶融酸化物がジルコニア表面層及び基材との密着性を向上させてジルコニア表面層に良好な耐剥離性を付与する。しかも部分溶融中間層の生成時の高温焼成により部分溶融中間層の焼結性が向上して応力に対する強度も改善される。従って急熱及び急冷を繰り返す熱サイクルの環境でも、かなり長期に亘って電子部品焼成用治具

として使用できる。

【0025】部分溶融中間層を形成する金属酸化物は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム及び酸化アルミニウム・酸化マグネシウムスピネル複合酸化物から成る群から選択される2種類以上の金属酸化物であり（請求項2）、特にアルミナースピネル酸化物—マグネシアの組合せやアルミナーカルシアーアイ

ットリアの組合せにより優れた特性を有する部分溶融中間層が得られる。部分溶融中間層を形成する金属酸化物が、平均粒径30～500 μm の粗粒子と平均粒径0.1～10 μm の微粒子とから成る場合（請求項3）は、気孔率の大きい粗粒子金属酸化物により中間層中に空隙が形成され、ジルコニア表面層と中間層間、及び中間層と基材間の熱膨張率の差を吸収し緩和することができる。

DERWENT-ACC-NO: 2002-273990

DERWENT-WEEK: 200451

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Jig for holding electronic components e.g. ceramic capacitor during baking, has intermediate layer which consists of several metallic oxides, formed between base material and zirconia layer

INVENTOR: HOSHINO K; IZUTSU Y ; UCHIDA T

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI MINING & SMELTING CO LTD[MITG]

PRIORITY-DATA: 2000JP-137812 (May 10, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2001322875 A	November 20, 2001	JA
JP 3549099 B2	August 4, 2004	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001322875A	N/A	2000JP-137812	May 10, 2000
JP 3549099B2	Previous Publ	2000JP-137812	May 10, 2000

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C04B41/89 20060101
CIPS	C04B35/64 20060101

RELATED-ACC-NO: 2002-150692 2003-849612

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2001322875 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An intermediate layer formed between the base material and zirconia layer, consists of several metallic oxides.

USE - For holding electronic components e.g. dielectric, laminate capacitor, ceramic capacitor, piezoelectric element, and thermistor in sagger, during baking process.

ADVANTAGE - Provides favorable peeling resistance to zirconia layer. Improves adhesion of zirconia layer and base material, thus sintering property and strength of intermediate layer are improved.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

INORGANIC CHEMISTRY

Preferred Materials: The intermediate layer consists of two or more metallic oxides selected from aluminum oxide, zirconium oxide, yttrium oxide, calcium oxide, magnesium oxide, strontium oxide and alumina-magnesia spinel complex oxide.

TITLE-TERMS: JIG HOLD ELECTRONIC COMPONENT CERAMIC
CAPACITOR BAKE INTERMEDIATE LAYER CONSIST
METALLIC FORMING BASE MATERIAL ZIRCONIA

DERWENT-CLASS: L03 V01 V06

CPI-CODES: L03-J;

EPI-CODES: V01-A02A; V01-B; V01-B01G6C; V06-M06B7;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-081114

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2002-213718